



TITLE:

炭化水素の分子エネルギーに関する理論的研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

藤本, 武彦

CITATION:

藤本, 武彦. 炭化水素の分子エネルギーに関する理論的研究. 京都大学, 1962, 工学博士

ISSUE DATE:

1962-12-18

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210996>

RIGHT:

氏 名	藤 本 武 彦 ふじ もと たけ ひこ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1 2 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 12 月 18 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	炭化水素の分子エネルギーに関する理論的研究

論文調査委員 (主 査)
教授 新宮 春男 教授 福井 謙一 教授 多羅間公雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、炭化水素の分子エネルギーを経験的な化学構造論の立場から理論的に取り扱い、有機分子エネルギーの構造化学的解釈において新しい一つの統一的な理論体系を系統立て、さらにこれに基づいて炭化水素の結合解離エネルギーを論じ一般に有機化学における立体効果の構造化学的解釈について研究したところをまとめたもので、4編からなっている。

第1編は炭化水素分子エネルギーにおける分子内非結合部分間の相互作用項の寄与を精細に評価する一般的な方法が分子エネルギーの構造変分における規則性の検討によって経験的に見出されたことを述べたもので、緒論および4章からなる。

まず緒論において有機化合物の分子構造とエネルギーとの相関関係に関する従来の研究を総括し、これを理論的発展の段階に従い Bond Additivity Method, Special Group Correction Method, Total Additivity Method (または Group Contribution Method), および General Structure Contribution Method の四に分類し、それぞれの段階における各方法の不完全であることを指摘するとともに、本編においてはまず第二の方法に属する分子エネルギーの構造補正則の検討から出発してこれらの各方法において認められた経験的規則性を理論的に統一する「不安定化エネルギー」概念の確立に至り、分子エネルギーに関する構造因子を分子全体にわたって全面的に考慮する一般構造補正則としての第四の方法を本研究によって完成するための基礎がきざれたことを述べている。

第1章は気体パラフィン炭化水素の原子生成熱におけるメチレン増分、および異性化変分を検討することによって分子中の構造変化部分とその他の構造との間の相互作用エネルギー項が長鎖分子において一定となる規則性を見出し、これが長鎖基準の原則として一般的な意義を有するものであることを認め、つぎに各種の分岐異性体についてこの原則からの偏差を検討することにより一般にパラフィン分子の非結合分子構造部分間に分子を不安定化させる方向の相互作用(不安定化エネルギー項)の存在することを結論したものである。またこの考えをパラフィン炭化水素の異性化に適用して4個の構造パラメーターを用いる

異性化エネルギーの構造補正経験式を導き、この式によって主鎖の炭素数4以上8までの全分岐異性体の異性化エネルギーを平均誤差 ± 0.28 kcal/mole の精度をもって計算し得たことを述べている。

第2章は前章の不安定化エネルギー項の構造配分をさらに精密検討し、これを共有結合間の相互作用（反撥エネルギー）項として取り扱うことによって次の経験式によって、炭素・炭素結合 (n-1) 個をへだてる結合間の不安定化エネルギー項 R_n を $n \geq 3$ の範囲で一般に精度よく表示しうることを見出したものである。

$$R_n = 20.48/4^n \quad (\text{Kcal/mole})$$

この式による不安定化エネルギー項の異性化変分値の総和をパラフィンの全異性化変分からさし引くことによって単分岐型式に対し $Y = -4.03 \pm 0.17$ (Kcal/mole), geminal 分岐型式に対し $X = -11.90 \pm 0.16$ (Kcal/mole) のそれぞれの分岐型式のみによって定まる恒常性の分変値を導き、これらを含んで合計6個のパラメーターを用いる 0°K 気体オクタンまでのパラフィン分岐異性体32個の異性化エネルギー ΔH_i を平均誤差 ± 0.22 Kcal/mole をもって計算する改良経験式を得ている。

$$\Delta H_i = \{\Sigma Y\}_{\text{iso-n}} + \{\Sigma X\}_{\text{iso-n}} + \{\Sigma R_n (n \geq 3)\}_{\text{iso-n}} \quad (\text{Kcal/mol})$$

ただし、syn-1.4 位の炭素上の結合間には $R'_4 = 0.1756$, syn-1.5 位または Cis-1.4 位の炭素上の結合間には $R'_5 (=R_4^{\text{cis}}) = 0.2111$ Kcal/mole の修正パラメーターを R_4 および R_5 の代りに使用するものである。

第3章はパラフィン炭化水素における結合間不安定化エネルギー項およびその修正パラメーターをオレフィン炭化水素にそのまま適用し、炭素二重結合は単結合が2個並列に存在するものとして取り扱い二重結合と一重結合との間の結合間相互作用（不安定化エネルギー）は一重結合2個と一重結合との間の作用に数値的に等しいと見なして充分な構造補正加成則が成立することを見出したものである。すなわち 0°K 気体オレフィンの分子エネルギーの異性化変分は、パラフィンの場合の構造補正経験式に、さらに二重結合の炭素原子上にアルキル基を異性化導入する場合の分岐型式配分項 $Z (= -1.57 \pm 0.21$ Kcal/mole) および二重結合の炭素原子を分岐点とするY型分岐 ($=C<$) 型式配分項 $Y^F (= -3.52 \pm 0.21$ Kcal/mole) の2個のパラメーターを加えた次式によって、ヘキセンまでの全異性体24個に対し、平均誤差 ± 0.24 Kcal/mole の精度をもって計算されることを示している。

ΔH_i (0°K 気体オレフィン)

$$= \{\Sigma Z + \Sigma Y^F + \Sigma EX_i\}_{\text{iso-n}} + \{\Sigma R_n (n \geq 3)\}_{\text{iso-n}} \quad (\text{Kcal/mole})$$

第4章は第2章に述べた 0°K 気体パラフィン炭化水素の分子エネルギー構造補正経験式を $298.16^\circ \sim 1000^\circ\text{K}$ の温度に拡張適用する可能性を検討した結果、結合間不安定化パラメーターは温度不依存性であって、隣接分岐間の不安定化パラメーターのみを一部修正（すなわち、anti-1.4 位または syn-1.4 位に対する R_4 または R'_4 の代りに 298.16K 以上の温度では共通に $R_4^s = (R_4 + R'_4)/2 = 0.1278$ Kcal/mole) の値を使用することによって、分岐型式配分項 Y および X が各温度において充分な恒常性をもって決定され、きわめて精度よく各温度における異性化エネルギーが計算されることを示している。また、この不安定化エネルギー項の温度不依存性はさらにジメチルシクロヘキサンの異性化エネルギーの考察によっても支持されることを明かにしている。

第2編は炭化水素エネルギーにおける運動エネルギー項の寄与について研究し、結果としてパラフィン

炭化水素について分子エネルギーの構造配分に関して一の完結した統一的理論に到達したことを述べたもので緒論および4章からなる。

まず、緒論および第1章においては分子エネルギーの構造変分における温度依存項を分子の内部運動を包含するものとして運動エネルギー項を定義し、0°K 気体における運動エネルギー項すなわち零点エネルギーを手がかりとしてこれに「同一の構造要素は同一の寄与をなす」という有機構造化学の基本原則を適用して構造配分を完成することにより、0°K 気体分子の分子エネルギーから零点エネルギー項を除いたものとして定義せられる分子の位置エネルギー項が非結合間不安定化エネルギー項と各共有結合に固有の共有連結エネルギー項の二種の温度不依存項のみからなるものとして、一般に気体炭化水素分子の内部エネルギーが系統的に分類せられ、かつ充分な定量性をもってそれぞれ構造配分せられたことが述べられている。

第2章は炭化水素の零点エネルギーの異性化変分を検討し、構造要素として結合の種類と数の他に、分子の鎖端の数に対するものを導入することにより、パラフィン、シクロパラフィン、オレフィンおよびベンゼン炭化水素に対して共通の極めて精度の良好な零点エネルギー項加式式の得られることを見出したものである。

$$E_{\text{total}}^{\text{zero}} = E_{\text{C-H}}^{\text{zero}} + \Sigma E_{\text{C-C}}^{\text{zero}} + \Sigma E_{\text{C=O}_2}^{\text{ero}} + \Sigma E_{\text{end}}^{\text{xero}} \text{ (Kcal/mole).}$$

第3章は炭化水素の異性化エネルギーにおける運動エネルギー項の寄与について、まず零点エネルギー項の異性化変分を手掛りとして分岐型式配分項XおよびYの温度依存性の内容について検討した結果、これらが次式のように不安定化エネルギー項と温度依存項とからなることが結論され、

$$X(T^\circ\text{K}) = -9R_2 + 2\varphi(T^\circ\text{K}) \text{ (Kcal/mole)}$$

$$Y(T^\circ\text{K}) = -3R_2 + \varphi(T^\circ\text{K}) \text{ (Kcal/mole)}$$

さらに温度依存項の内容は分子鎖端の数に対応する運動エネルギー項と同じく鎖端のうち $\text{CH}_3\text{-C-C-}$ 構造に対する温度不依存項（あるいは不安定化エネルギー項の補正数 = 0.61 Kcal/mol）とよりなることが見出されている。すなわち

$$\varphi = E_{\text{CH}_3\text{-C-C-}} + E_{\text{end}}^{\text{kinetic}}(T^\circ\text{K}) \text{ (Kcal/mole)}$$

なお、以上の検討に際して R_1 および R_2 に関して C-H 結合が C-C 結合に比して $1/2 \Sigma R_n$ ($n \leq 2$, C-H) だけ余分の不安定化をうけるとする位置エネルギー項の構造配分が合理的であるという構造化学的に重要な結論が基本仮定として導かれている。

かくして、異性化変分の構造配分が温度依存項についても詳細に明らかにされたので、これによりパラフィンの異性化エネルギー加式として各温度に対して成立する事実上6個のパラメーターを用いる一般式が得られ

$$\begin{aligned} \Delta H_i(T^\circ\text{K}) = & \{ \Sigma R_n (n \geq 1) + 1/2 \Sigma R_n (n \geq 2, \text{C-H}) \}_{\text{iso-n}} \\ & + \{ E_{\text{end}}^{\text{kinetic}}(T^\circ\text{K}) + \Sigma E_{\text{CH}_3\text{-C-C-}} \}_{\text{iso-n}} \text{ (Kcal/mole)} \end{aligned}$$

さらに、オレフィンの異性化エネルギーに対してもこの加式に炭素間二重結合に対する零点エネルギー項配分値の異性化変分したがってパラメーターとしては1個を追加するのみで、それぞれ第1編におけるよりも合理的な計算結果の得られることが述べられている。なおこのようにパラフィンとオレフィンとに

ついて全く同一の理論的に統一された経験則によって異性化エネルギーが精確に記述されることはオレフィン分子エネルギーに関して例えば (C=C) 結合と結合との間に超共役などの特別な効果を考慮する必要のないことを示すもの結論されている。

第4章は以上の炭化水素の分子エネルギーの異性化変分の構造要素への配分値が完全に確定したことによって、正パラフィン炭化水素を基準として、C-C および C-H 結合に対する位置エネルギー項としての共有連結エネルギー値 C^0 および H^0 を経験的に恒常値として次のごとく求めている。

$$C^0 = -123.564 \quad (\text{Kcal/mole})$$

$$H^0 = -120.265 \quad (\text{Kcal/mole})$$

さらに、以上の結果を総合して、気体パラフィン炭化水素の分子エネルギーを共有連結、不安定化および運動の3エネルギー項よりなるものとして実用上10個のパラメーターを用いる一般温度加成式によって完全に表わしうることを結論している。

第3編は炭化水素分子エネルギーにおける炭素・炭素不飽和結合の寄与について、構造配分の研究をすすめ炭素二重結合の共有連結エネルギー、および共役エネルギー、ベンゼン、スチレン、アレンおよびアセチレン系不飽和結合を取り扱った結果をまとめたもので、緒論および4章からなる。

第1章は 0°K 気体モノオレフィン炭化水素分子エネルギーを不安定化、運動、および共有連結の3エネルギー項よりなるものとして取り扱い、それぞれパラフィン炭化水素の場合に準じて構造要素に配分して良好な分子エネルギー加成式の得られることを示したものである。この際、二重結合の共有連結エネルギー値として -175.532Kcal/mole が得られ、総計10個のパラメーターによりヘキセン以下の全異性体29個に対して、分子エネルギー計算値の平均誤差 $\pm 0.21\text{Kcal/mole}$ の結果が得られている。

第2章は1,3-ブタジエンおよびベンゼンの共役エネルギー項の評価ならびに二重結合および共役二重結合の分子エネルギーへの寄与に関して研究したもので、まずパラフィンおよびオレフィンにおける分子エネルギーの構造配分値に基づきそれぞれの共役エネルギー項を求め、それぞれ $A_4 = -3.68\text{Kcal/mole}$ および $A_6 = 3A_4^{cis} = -26.32\text{Kcal/mole}$ の値を得ている。ついで、共役エネルギー概念を拡張して二重結合の共有連結エネルギー項自身をもパラフィン炭化水素基準の炭素間一重(飽和)結合連結エネルギー項と隣接不飽和炭素原子間の共役エネルギー項(A_2)とからなるものと考え、一般に分子中に特定の共平面的配置にしたがって存在する2個以上の不飽和炭素原子間の特別な安定化相互作用として定義される共役エネルギー項 A_n ($n \geq 2$) に対し不安定化エネルギー経験則と全く同型式の次の共役安定化エネルギーに対する経験式の成立することを見出している。

$$A_n \ (n \geq 2) = k_A/4^n = -847.488/4^n \quad (\text{Kcal/mole})$$

第3章は上に得られた広義の共役エネルギー経験則を含む分子エネルギー加成式をジエン類、メチルベンゼン類、およびスチレンに適用した結果、共役系に関し cis-1,4 で相互作用(不安定化)の考えられる共役系炭化水素においてはこの不安定化エネルギー項と共役エネルギー項との間に一般に相殺効果が生ずることを認め、このために分子の構造が共役系の共平面からねじれを生ずる場合にこのねじれに対する不安定化エネルギー項の構造変分は共役エネルギー項の構造変分よりも大であって、実在の分子は主として不安定化エネルギー項の寄与によって完全な共平面構造からねじれた状態で安定になっていることを明ら

かにしている。

第4章はベンゼン、スチレン、アレンおよびアセチレン系炭化水素の分子エネルギーの構造配分について考察したもので、実測値の不備のため精度は良好でないが、広義の共役エネルギー経験則と相殺効果を考慮に入れて満足すべき分子エネルギー加成則が成立し、とくにアレンおよびアセチレン系炭化水素に対しては二重に不飽和な炭素原子に特有の不安定化エネルギー項として約 10Kcal/mole および三重結合固有の共有連結エネルギー値としては零点エネルギー配分項をふくめて -212.05Kcal/mole の値が得られることを述べている。

最後に本章では本研究による炭化水素分子エネルギーの構造配分、加成則に関して得られた結論を総括し、これが実用上15個のパラメーターを用いる総括加成式によってパラフィン系40、オレフィン系29、ジエン系5、ベンゼン系14、スチレン系7、計95個の炭化水素について検証され、分子エネルギーの構造化学的解釈に対して理論的統一を与えるものであることを述べている。

なお本編の総括として著者は以上のように確立された炭化水素分子エネルギーの構造化学的解釈の重要な帰結として、分子エネルギーに関する限り一般に炭素二重結合は不飽和炭素原子とアルキル構造部分との間の超共軛などの特別な安定化作用を考慮する余地のないことが系統的に示されたこと、および経験的な立場から共役現象を解釈するにあたっては Pauling らの極限構造間の共鳴の考えによるよりは、本研究のように同一分子中の構造部分間の相互作用として取り扱う考え方のほうがより系統的であることが明らかにされたことを述べている。

第4編は炭化水素分子エネルギーと結合解離エネルギーとの相関関係について研究し、一般に有機化学における構造論と反応論との関連性に関する基本問題を定量的に取り扱ったもので緒論および2章からなる。

緒論は結合解離エネルギーと分子構造との相関関係についての現在までの諸研究を総括して批判し、これらがすべて経験的あるいは理論的方法のいずれを問わず近似の精度が不充分であるのみならず考察の方法に首尾一貫性を欠いておりこれが要するに結合解離の前後を通じての立体（構造）因子の考慮の不充分であるためであることを指摘するとともに、本編の研究が前編までに完結して解明された分子エネルギーの構造配分値を結合解離エネルギー実測値と対比せしめることにより、両者に共通に成立する統一的な経験則として両者の相関関係したがって必要とする立体因子の内容を定量的に明らかにするものであることを述べている。

すなわち第1章では 0°K 気体パラフィン炭化水素の C-H 結合解離エネルギーについて、解離する C-H 結合の共有連結エネルギー項、この C-H 結合と他の構造部分との相互作用（不安定化エネルギー）項、およびこの C-H 結合に配分される零点エネルギー項の三者の寄与を総合して考慮するにあたって、「C-H 結合解離状態においては解離する C-H 結合に配分される零点エネルギー項およびその C-H 結合に関係のある通常の不安定化エネルギー項のそれぞれ 1/2 が残存するほかはその C-H 結合に関係のあるエネルギー項はすべて消滅する」との基本仮定を設けることによって次式のごとく分子エネルギーにおけると同一のパラメーターを用いる C-H 結合解離エネルギー経験則がよい近似をもって一般に成立することが示されている。

$$D(C-H) = -\{H^0 + 1/2\Sigma^{0-H}R_n (n \geq 2, C-H) + 1/2\Sigma^{0-H}R_n (n \geq 1) + 1/2E_{C-H}^{zero}\} \quad (\text{Kcal/mole})$$

なお、この研究結果の重要な帰結として、結合解離エネルギーに関しても、解離により生成するラジカルの不飽和炭素原子とパラフィン構造部分との間に共鳴（超共役）などの特殊な効果を考慮する必要のないことが系統的に明らかにされたことを述べている。

第2章は前章のパラフィン炭化水素の C-H 結合解離エネルギー経験則を不飽和炭化水素または芳香族炭化水素の C-H 結合解離エネルギーに拡張適用し、解離によって生ずる不飽和炭素原子と炭素二重結合構造部分との共役効果を検討したものである。その結果、二重結合あるいは芳香族炭素原子に対して α 位の炭素上の C-H 結合解離については分子エネルギーにおける広義の共役エネルギー項の寄与がそのまま解離エネルギーの低下にあらわれ、また不飽和結合の炭素上の C-H 結合解離においてはエチレンとベンゼンの例についてアレン系およびアセチレン系炭化水素の分子エネルギーから予想される二重に不飽和な炭素原子に関する約 10Kcal/mole の特別の不安定化がやはり結合解離の場合にも適用されることを確めている。

論文審査の結果の要旨

この論文は炭化水素の分子エネルギーを経験的な化学構造論の立場から理論的に取り扱ったもので、四編からなっているが、初の三編は分子エネルギーを分子の構造要素に配分して加成的に表現する方法に関し、構造化学的に新しい一の統一的な理論体系を系統立てたものであり、後の一編はこの理論によって確立された分子エネルギーの構造化学的解釈に従い炭化水素の結合解離エネルギーと分子エネルギーとの相関関係を論じて一般に有機化学における構造論と反応論の関連性に関する基本問題を定量的に取り扱ったものである。

まず、分子エネルギーの構造配分に関する研究として著者の確立した経験的方法はきわめて独創的でありかつ在来の諸研究に比を見ない精確なものであって、炭化水素を基本として一般に有機分子エネルギーにおける分子内非結合部分間の相互作用の寄与を精確に評価する一般的な方法を不安定化エネルギー理論としてはじめて提供するとともに、分子エネルギーを不安定化、共有連結、および運動（零点エネルギーを含む）の三エネルギー項に分類しそれぞれについて統一的な構造配分を完成したもので、この成果は有機構造化学における立体因子の定量的解明という方向においても一の劃期的な意義を有するものと言い得る。さらに、結合解離エネルギーに関する本研究の内容は上記の分子エネルギーに関する構造化学的解釈と正に対応する理論的統一性と精確性とを有するもので、有機化学反応論において一の基本的な構造化学的解釈の方法を開拓したものと言い得る。

以上のごとく本論文は学術上はもちろん、化学工学における応用の面において工業上にも寄与するところ大であって、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。